

(03.03.05)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

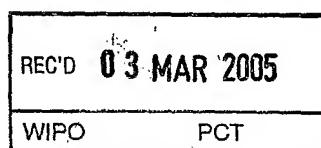
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 2月 2日

出願番号  
Application Number: 特願 2004-025479

[ST. 10/C]: [JP 2004-025479]

出願人  
Applicant(s): レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールペイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジヨルジエ・クロード



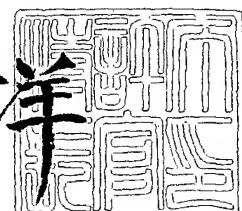
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2005年 1月 20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** B0003P0568  
**【提出日】** 平成16年 2月 2日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【国際特許分類】** C23C 16/00  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 茨城県つくば市松代2-13-3 アムールリベルテ 18 30  
**【氏名】** 塚田 恵理  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 茨城県つくば市松代4-15-2 つくば松代四丁目第二団地 1  
**【氏名】** ク里斯チャン・デュサラ  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** フランス国、75012 パリ、リュ・ミシェル・シャル 1  
**【氏名】** ジャンマルク・ジラルド  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 595179619  
**【氏名又は名称】** レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール  
 ・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテュ  
 ド・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・ク  
 ロード  
**【国籍】** フランス  
**【代理人】**  
**【識別番号】** 100058479  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 鈴江 武彦  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100091351  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 河野 哲  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100088683  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 中村 誠  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100084618  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 村松 貞男  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100092196  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 橋本 良郎  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 011567  
**【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1

特願 2004-025479

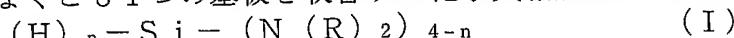
ページ： 2/E

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9808974

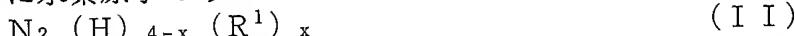
出証特 2005-3001572

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内に、下記式(I)：



(ここで、各Rは、それぞれ独立に、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリメチルシリル基を表し、nは、0～3の整数を表わす。ただし、すべてのRが同時に水素原子であることはない)で示されるアミノシランガスと、下記式(II)：



(ここで、各R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基またはフェニル基を表し、xは、0～4の整数を表わす)で示されるヒドラジン化合物ガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを特徴とする化学気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法。

**【請求項2】**

前記反応を300℃～650℃の温度で行うことを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項3】**

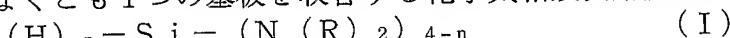
前記反応チャンバ内の圧力を0.1～1000Torrに設定することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

**【請求項4】**

前記アミノシランと前記ヒドラジン化合物のモル比を1：1～1：100に設定することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項5】**

少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内に、下記式(I)：



(ここで、各Rは、それぞれ独立に、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリメチルシリル基を表し、nは、0～3の整数を表わす。ただし、すべてのRが同時に水素原子であることはない)で示されるアミノシランガスと、下記式(II)：



(ここで、各R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基またはフェニル基を表し、xは、0～4の整数を表わす)で示されるヒドラジン化合物ガスと、酸素含有ガスを供給することによりこれらガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコンオキシ窒化物膜を形成することを特徴とする化学気相成長法によるシリコンオキシ窒化物膜の製造方法。

**【請求項6】**

前記酸素含有ガスが、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>Oからなる群の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載のシリコンオキシ窒化物膜の製造方法。

**【請求項7】**

前記反応を300℃～650℃の温度で行うことを特徴とする請求項5または6に記載の方法。

**【請求項8】**

前記反応チャンバ内の圧力を0.1～1000Torrに設定することを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項9】**

前記アミノシランと前記ヒドラジン化合物のモル比を1：1～1：100に設定することを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項10】**

前記アミノシランと前記酸素含有ガスのモル比を1：1～1：100に設定することを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の方法。

**【書類名】**明細書

**【発明の名称】**化学気相成長法によるシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の製造方法

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、シリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の製造方法に係り、特に、化学気相成長（CVD）法によるシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の製造方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

シリコン窒化物膜は、優れたバリヤー特性、耐酸化特性等を有するので、マイクロ電子デバイスを製造するに際し、例えば、エッチストップ層、バリヤー層、ゲート絶縁層、ONO STACK等に使用されている。

**【0003】**

シリコン窒化物膜を形成するために現在主として採用されている方法は、プラズマエンハーンストCVD（PECVD）法と低圧CVD（LPCVD）法である。

**【0004】**

PECVD法は、通常、シリコン源（通常、シラン）と窒素源（通常、アンモニア、最近では、窒素）とを一対の平行平板電極間に導入し、低温（ほぼ300°C）、低圧（0.1 Torr ~ 5 Torr）の下で、両電極間に高周波エネルギーを印加してシリコン源と窒素源からプラズマを発生させるものである。発生したプラズマ中の活性シリコン種と活性窒素種が相互に反応してシリコン窒化物膜を生成する。PECVD法によりこのように得られるシリコン窒化物膜は、通常、化学量論的組成を持たず、しかも水素リッチなものである。したがって、このシリコン窒化物膜は、膜密度が低いものとなり、熱安定性に欠け、また段差被覆性も劣る。

**【0005】**

LPCVD法は、低圧（0.1 ~ 5 Torr）と高温（800 ~ 900°C）を使用するものであり、PECVD法により生成するシリコン窒化物膜に比べて品質の優れたシリコン窒化物膜が得られる。一般に、LPCVD法では、現在、ジクロロシランとアンモニアガスを反応させてシリコン窒化物を得ている。しかしながら、このLPCVD法では、ジクロロシランとアンモニアガスとの反応により塩化アンモニウムが副生し、この塩化アンモニウムが反応装置の排気ライン内に蓄積し、これを閉塞し、また、ウェハ上にも堆積するという問題があるとともに、サーマルバジェットも高い。

**【0006】**

最近、サーマルバジェットを減少させるために、ヘキサクロロジシランとアンモニアを反応させてシリコン窒化物を生成させる方法が提案されている（非特許文献1）。しかしながら、ヘキサクロロジシランは、1分子中に多くの塩素原子を含むため、演歌アンモニウムの堆積の問題がかえって悪化する。しかも、ヘキサクロロジシランは、シリコン含有パーティクルを発生し、ポンプ系の寿命を大幅に減少させる。

**【0007】**

サーマルバジェットを減少させる別の方法として、有機シリコン源（シラザン、アミノシラン）をアンモニアと反応させる方法が提案されている（非特許文献2）。しかしながら、この方法は、反応温度がなお高く、反応の活性エネルギーが比較的高い。

**【非特許文献1】**M. Tanaka, et al., Journal of Electrochemical Society, Vol. 147, p. 2284 (2000)

**【非特許文献1】**R. K. Laxman, et al., Proceedings of VMIC Conference, p. 568 (1998)

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

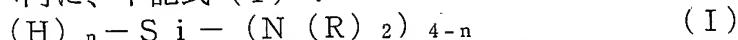
**【0008】**

したがって、本発明は、塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、比較的低温で、優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜もしくはシリコンオキシ窒化物膜をCVD法により製造するための方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の側面によれば、少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内に、下記式(I)：



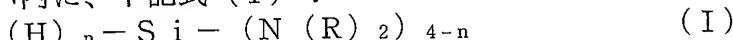
(ここで、各Rは、それぞれ独立に、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリメチルシリル基を表し、nは、0～3の整数を表わす。ただし、すべてのRが同時に水素原子であることはない)で示されるアミノシランガスと、下記式(II)：



(ここで、各R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基またはフェニル基を表し、xは、0～4の整数を表わす)で示されるヒドラジン化合物ガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを特徴とする化学気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法が提供される。

【0010】

本発明の第2の側面によれば、少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内に、下記式(I)：



(ここで、各Rは、それぞれ独立に、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリメチルシリル基を表し、nは、0～3の整数を表わす。ただし、すべてのRが同時に水素原子であることはない)で示されるアミノシランガスと、下記式(II)：



(ここで、各R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基またはフェニル基を表し、xは、0～4の整数を表わす)で示されるヒドラジン化合物ガスと、酸素含有ガスを供給することによりこれらガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコンオキシ窒化物膜を形成することを特徴とする化学気相成長法によるシリコンオキシ窒化物膜の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、比較的低温で、優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜もしくはシリコンオキシ窒化物膜をCVD法により製造することができる。

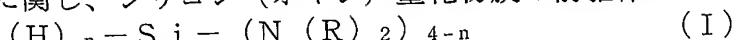
【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

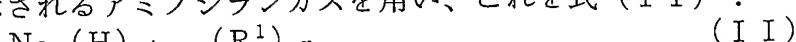
以下、本発明をより詳しく説明する。

【0013】

本発明は、CVD法によりシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜（以下、これらを総称して「シリコン（オキシ）窒化物膜」ということがある。）を基板上に形成する方法に関し、シリコン（オキシ）窒化物膜の前駆体として、式(I)



で示されるアミノシランガスを用い、これを式(II)：



で示されるヒドラジン化合物ガスと反応させることを含む。式(I)において、各Rは、それぞれ独立に、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリメチルシリル基（-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）を表し、nは、0～3の整数を表わす。ただし、すべてのRが同時に水素原子であることはない。また、式(II)において、各R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基またはフェニル基を表し、xは、0～4の整数を表わす。

【0014】

式(I)で示されるアミノシランの具体例を挙げると、ビス(tert-ブチルアミノ)シラン(BTBAS)、トリス(イソプロピルアミノ)シラン(TIPAS)、テトラキス(エチルアミノ)シラン(TEAS)等である。ヒドラジン化合物の具体例を挙げると、1,1-ジメチルヒドラジン(UDMH)等のジメチルヒドラジン等である。

#### 【0015】

まず、シリコン窒化物膜を製造する方法を説明する。この場合、少なくとも1つの半導体基板を収容した化学気相成長用反応チャンバ(以下、「CVD反応チャンバ」という)内に、アミノシランガスとヒドラジン化合物ガス、および必要により不活性希釈ガスを供給し、アミノシランガスとヒドラジン化合物ガスを反応させて基板上にシリコン窒化物膜を生成させる。

#### 【0016】

上記アミノシランガスとヒドラジン化合物ガスの反応に際しては、CVD反応チャンバ内を0.1 Torrから1000 Torrまでの圧力下に維持することができる。また、この反応(シリコン窒化物膜の形成)は、一般に、300°C~650°Cという比較的低い温度で行うことができる。また、アミノシランガスとヒドラジン化合物ガスのモル比は、1:1~1:100であることが適切である。

#### 【0017】

式(I)および式(II)からわかるように、これら化合物は、反応して塩化アンモニウムを生成し得ないので、本発明の方法では、従来問題となっていた塩化アンモニウムの堆積という問題は生じない。

#### 【0018】

なお、CVD反応チャンバに必要により導入する不活性希釈ガスとしては、不活性ガス(アルゴンのような希ガス類、あるいは窒素等)を用いることができる。

#### 【0019】

次に、本発明によりシリコンオキシ窒化物膜を基板上に形成するためには、シリコン窒化物膜の形成に関して上に説明したアミノシランガスおよびヒドラジン化合物ガスと必要により導入する希釈ガスに加えて、少なくとも1種の酸素源ガスをCVD反応チャンバに供給する。この酸素源ガスは、酸素(O<sub>2</sub>)、オゾン(O<sub>3</sub>)、水蒸気(H<sub>2</sub>O)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)および酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)からなる群の中から選ばれる酸素含有ガスであり得る。

#### 【0020】

シリコン窒化物膜の製造に関して説明した圧力、温度およびアミノシランガス/ヒドラジン化合物ガスモル比の下で、アミノシランガスとヒドラジン化合物ガス、および酸素源ガスを反応させることにより、シリコンオキシ窒化物膜を基板上に形成することができる。

#### 【0021】

酸素源ガスは、アミノシランガスに対するモル比が1:1~1:100となるようにCVD反応チャンバに導入することができる。

#### 【実施例】

#### 【0022】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0023】

##### 実施例1

シリコン基板を収容した反応チャンバ内に、以下の条件でBTBASガス、UDMHガス、およびキャリヤーガスとして窒素ガスを導入し、525°C~620°Cの温度でシリコン窒化物膜をシリコン基板上に形成した。

#### 【0024】

BTBASガス流量：3.5 sccm

UDMHガス流量：25 sccm

窒素ガス流量：35 sccm

反応チャンバ内圧力：1. 0 Torr。

【0025】

このとき、温度525°C、550°C、575°Cおよび620°Cにおけるシリコン窒化物の堆積（成長）速度を測定し、反応温度（T；単位ケルビン）の逆数を1000倍したものの対数値に対してプロットした。結果を図1に示す。

【0026】

また、620°Cの温度で成長させたシリコン窒化物のSi/N原子比をオージェ電子分光分析により求めた結果を表1に示す。表1には、620°Cにおけるシリコン窒化物の成長速度と、反応の活性化エネルギー（　　より測定）も示す。

【0027】

実施例2

シリコン基板を収容した反応チャンバ内に、以下の条件でTIPASガス、UDMHガス、およびキャリヤーガスとして窒素ガスを導入し、550°C～620°Cの温度でシリコン窒化物膜をシリコン基板上に形成した。

【0028】

TIPASガス流量：3. 0 sccm

UDMHガス流量：25 sccm

窒素ガス流量：30 sccm

反応チャンバ内圧力：1. 0 Torr。

【0029】

このとき、温度550°C、575°C、600°Cおよび620°Cにおけるシリコン窒化物の堆積（成長）速度を測定し、反応温度（T；単位ケルビン）の逆数を1000倍したものの対数値に対してプロットした。結果を図2に示す。

【0030】

また、620°Cの温度で成長させたシリコン窒化物のSi/N原子比をオージェ電子分光分析により求めた結果を表1に示す。表1には、620°Cにおけるシリコン窒化物の成長速度と、反応の活性化エネルギーも示す。

【0031】

実施例3

シリコン基板を収容した反応チャンバ内に、以下の条件でTEASガス、UDMHガス、およびキャリヤーガスとして窒素ガスを導入し、525°C～620°Cの温度でシリコン窒化物膜をシリコン基板上に形成した。

【0032】

TEASガス流量：3. 5 sccm

UDMHガス流量：25 sccm

窒素ガス流量：35 sccm

反応チャンバ内圧力：1. 0 Torr。

【0033】

620°Cの温度で成長させたシリコン窒化物のSi/N原子比をオージェ電子分光分析により求めた結果を表1に示す。表1には、620°Cにおけるシリコン窒化物の成長速度と、反応の活性化エネルギーも示す。

【0034】

比較例1

UDMHガスの代わりにアンモニアを用いた以外は実施例1とまったく同様にして、シリコン窒化物をシリコン基板上に形成した。620°Cの温度で成長させたシリコン窒化物のSi/N原子比をオージェ電子分光分析により求めた結果を表1に示す。表1には、620°Cにおけるシリコン窒化物の成長速度と、反応の活性化エネルギーも示す。

【0035】

比較例2

UDMHガスの代わりにアンモニアを用いた以外は実施例2とまったく同様にして、シ

リコン窒化物をシリコン基板上に形成した。620℃の温度で成長させたシリコン窒化物のSi/N原子比をオージェ電子分光分析により求めた結果を表1に示す。表1には、620℃におけるシリコン窒化物の成長速度と、反応の活性化エネルギーも示す。

### 【0036】

#### 比較例3

UDMHガスの代わりにアンモニアを用いた以外は実施例3とまったく同様にして、シリコン窒化物をシリコン基板上に形成した。620℃の温度で成長させたシリコン窒化物のSi/N原子比をオージェ電子分光分析により求めた結果を表1に示す。表1には、620℃におけるシリコン窒化物の成長速度と、反応の活性化エネルギーも示す。

【表1】

	620℃でのシリコン 窒化物の成長速度 (Å/分)	反応の活性化 エネルギー (kcal/mol)	シリコン窒化物の Si/N原子比
実施例1	280	50	0.98
比較例1	40	56	0.99
実施例2	55	43	0.83
比較例2	15	60	0.95
実施例3	17	41	0.78
比較例3	15	52	0.79

### 【0037】

以上の実施例からわかるように、本発明によれば、比較的低温で、良質のシリコン窒化物を比較的低い活性化エネルギーをもって成長させることができる。

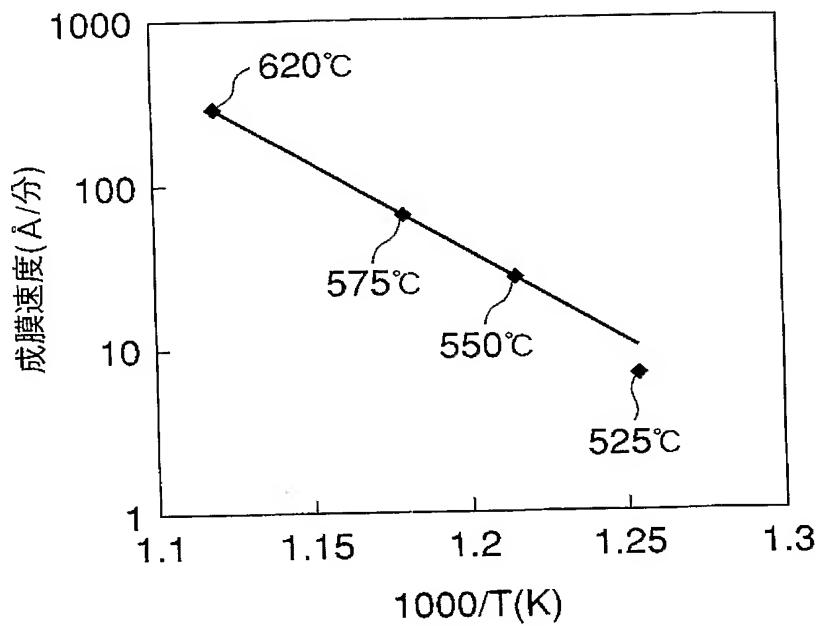
#### 【図面の簡単な説明】

### 【0038】

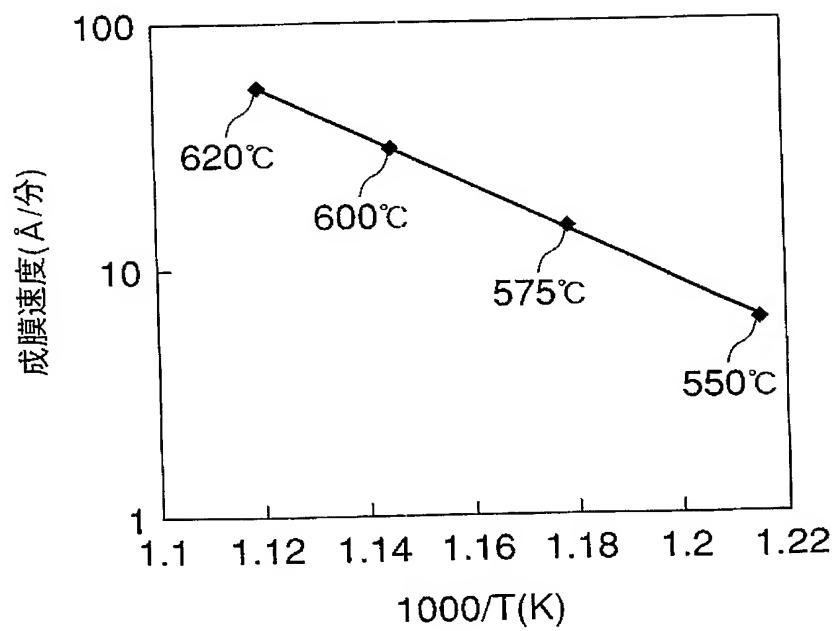
【図1】実施例1におけるCVD反応温度とシリコン窒化物の成膜速度の関係を示すグラフ。

【図2】実施例2におけるCVD反応温度とシリコン窒化物の成膜速度の関係を示すグラフ。

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、比較的低温で、優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜もしくはシリコンオキシ窒化物膜をCVD法により製造するための方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの基板を収容する化学気相成長用反応チャンバ内に、トリス（イソプロピルアミノ）シランのようなアミノシランガスと、ジメチルヒドラジンのようなヒドラジン化合物ガスを供給することにより両ガスを反応させ、基板上にシリコン窒化物膜を形成する。

【選択図】 なし

特願 2004-025479

## 出願人履歴情報

識別番号 [595179619]

1. 変更年月日 2004年 4月 1日

[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消

[統合先識別番号] 591036572

住所 フランス国 75321 パリ セデ 07 ケ ドルセー  
75氏名 レール・リキードーンシエテ・アノニム・ア・ディレクトワー  
ル・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテ  
ュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジ  
ュ・クロード

特願 2004-025479

## 出願人履歴情報

識別番号 [591036572]

1. 変更年月日 2004年 4月 1日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合  
[統合元識別番号] 595179619  
住 所 フランス国、75321 パリ・セデクス 07、カイ・ドル  
セイ 75  
氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワー  
ル・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテ  
ュード・エ・レクスピロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジ  
ュ・クロード